

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237261  
(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C08L 33/06  
B29C 45/14  
C08J 5/18

(21)Application number : 09-043790

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1997

(72)Inventor : HATAKEYAMA HIROKI  
HAYASHIDA KAZUAKI  
KITAIKE YUKIO  
NAKAGAWA KAZUHIKO

## (54) MATTE ACRYLIC FILM AND MATTE MOLDING LAMINATED WITH ACRYLIC FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a film comprising a thermoplastic polymer (I), a rubber- containing polymer (II) having a specified rate of an elastic (co)polymer and a thermoplastic polymer (III), having a specified surface gloss and a specified thickness, having an inexpensive sufficiently thick coating film, having a surface- matte appearance excellent in quality and profundity and not undergoing reversion of luster and to provide a molding.

**SOLUTION:** Polymer I is the one based on methyl methacrylate and having a reduced viscosity of 0.2l/g and is used in an amount of 0-10 pts.wt. Polymer II is prepared by bonding 100 pts.wt. elastic (co)polymer obtained by polymerizing an alkyl acrylate with a copolymerizable vinyl monomer and a copolymerizable crosslinking monomer to 10-400 pts.wt. mixture comprising a methacrylic ester, etc., and having a particle diameter of 0.2-0.4 $\mu$ m and is used in an amount of 5.5-25 pts.wt. Polymer III is the one based on a (meth) acrylic ester and having a reduced viscosity of 0.1l/g and is used in an amount of 65-94.5wt.%. The film has a surface gloss of 10-100% and a thickness of 300 $\mu$ m or below.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237261

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	
C 0 8 J 5/18	C E Y	C 0 8 J 5/18	C E Y

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-43790

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月27日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 畠山 宏毅

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 林田 和明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 北池 幸雄

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 艶消しアクリルフィルムおよびアクリルフィルムを積層した艶消し成形品

(57) 【要約】

【課題】 高級感、深み感に優れる表面艶消し外観で、かつ艶戻りのないアクリルフィルムおよびそれを用いた成形品を得ること。

【解決手段】 熱可塑性重合体 (I) 0～10重量部、ゴム含有重合体 (II) 5.5～25重量部および熱可塑性重合体 (III) 65～94.5重量部からなり、

(I)、(II) および (III) の合計が100重量部であり、ゴム含有重合体 (II) 中の弾性 (共) 重合体の割合が (I)、(II) および (III) の合計の5～18重量%であり、かつ表面光沢が10%～100%である、厚み300μm以下のアクリル積層成形品用艶消しアクリルフィルムおよびそれを積層した艶消し成形品にある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に示される熱可塑性重合体(I) 0～10重量部、ゴム含有重合体(II) 5.5～25重量部および熱可塑性重合体(III) 65～94.5重量部からなり、(I)、(II)および(III)の合計が100重量部であり、ゴム含有重合体(II)中の弾性(共)重合体の割合が(I)、(II)および(III)の合計の5～18重量%であり、かつ表面光沢が10%～100%である、厚み300 $\mu$ m以下のアクリル積層成形品用艶消しアクリルフィルム。

## 熱可塑性重合体(I)

メタクリル酸メチル50～100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50重量%を重合して得られ、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体。

## ゴム含有重合体(II)

アクリル酸アルキルエステル50～99.9重量%、他の共重合性ビニル単量体の0～49.9重量%および共重合性の架橋性単量体0.1～10重量%を重合して得られる弾性(共)重合体100重量部に、メタクリル酸エステル50～100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0～50とからなる単量体またはその混合物10～400重量部が結合されている重合体であり、かつその粒径が0.2 $\mu$ m～0.4 $\mu$ mであるゴム含有重合体。

## 熱可塑性重合体(III)

炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸エステル50～100重量%と、アクリル酸エステル0～50重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～49重量%を重合して得られ、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である熱可塑性重合体。

【請求項2】 平均粒径0.5～20 $\mu$ mの無機粒子、および/または有機架橋粒子が、(I)+(II)+(III)=100重量部に対して、1～20重量部添加されていることを特徴とする請求項1記載の艶消しアクリルフィルム。

【請求項3】 下記に示す水酸基を有する直鎖状重合体(IV)が、(I)+(II)+(III)=100重量部に対して、1～20重量部添加されていることを特徴とする請求項1記載の艶消しアクリルフィルム。

## 水酸基を有する直鎖状重合体(IV)

アルキル基の炭素数1～8のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、および/またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～80重量%、アルキル基の炭素数1～13のメタクリル酸アルキルエステル10～99重量%、アルキル基の炭素数1～8のアクリル酸アルキルエステル0～79重量%、および共重合可能な他のビニ

ル単量体の少なくとも1種0～50重量%を重合して得られるものであり、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.05～0.3L/gの範囲にある水酸基を有する直鎖状重合体。

【請求項4】 紫外線吸収剤を0.1～5重量%含有する、請求項1記載の艶消しアクリルフィルム。

【請求項5】 熔融状態にある熱可塑性樹脂混合物を冷却固化する際に、二本の金属ロールに挟まれることなく、またそれにより厚み規制、表面転写されることなく、同時に1本の金属ロールのみに接触し、冷却固化することを特徴とする請求項1記載の艶消しアクリルフィルムの製造方法。

【請求項6】 請求項1記載のアクリルフィルムを積層接着したことを特徴とするアクリル積層艶消し成形品。

【請求項7】 アクリルフィルムに射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後基材である樹脂を射出成形することにより得られた、請求項6記載のアクリル積層艶消し成形品。

【請求項8】 アクリルフィルムを基材樹脂シートに加熱プレスする事により得られた、請求項6記載のアクリル積層艶消し成形品。

【請求項9】 射出成形品を構成する基材となる樹脂がABS樹脂、ポリカーボネート樹脂またはこれらを主成分とする樹脂である、請求項8記載のアクリル積層艶消し成形品。

【請求項10】 アクリルフィルムの片側に印刷を施した後、基材となる樹脂を印刷面側に積層することにより得られた、請求項6記載のアクリル積層艶消し成形品。

【請求項11】 アクリルフィルムの片側に接着剤を塗布し、基材を接着剤側に積層することにより得られた、請求項6記載のアクリル樹脂積層艶消し成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のアクリルフィルムを積層接着したアクリル積層成形品およびそのような成形品の製造に用いるアクリルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】低コストで成形品に意匠性を付与する方法として、インモールド成形法、プレス成形法がある。インモールド成形法は、印刷したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシートもしくはフィルムを、あらかじめ真空成形などによって三次元の形状に成形した後、あるいは成形せずに、射出成形金型内にインサートし、基材となる樹脂を射出成形するものであり、樹脂シートもしくはフィルムと基材樹脂を一体化させる場合と印刷のみ転写させる場合がある。

【0003】プレス成形法は、基材樹脂板、または成形品の表面に、接着剤の存在下、または非存在化に、印刷したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリ

ル樹脂などのシートもしくはフィルムをのせ、加熱プレスにて一体化させる方法である。

【0004】一方、アクリルフィルムは、その優れた透明性および耐候性により、ポリカーボネート、塩化ビニルなどの表面保護などに使用されている。しかしながら、厚みが300 $\mu$ m以下であるため柔軟性が無ければフィルム化が困難であり、このため表面硬度が低いという問題点を有していた。

【0005】例えば、透明性、耐候性およびフィルム成形性に優れたアクリル樹脂組成物が特開昭63-77963号公報に開示されている。しかし、ゴム含有重合体の粒径については言及されておらず、実施例で得られるゴム含有重合体の粒径は0.15 $\mu$ m以下となる。また、ゴム含有重合体の添加量も実質上28重量%以上であるため、表面硬度の劣るものとなっていた。

【0006】また、成形品表面を艶消しにする手段としては、表面が艶消し状になった金型またはプレス鋳型を用い、その表面を転写させる方法がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】アクリルフィルムをインモールド成形により積層した成形品は、塗装処理した成形品と同様、深み感や高級感に優れるものではあるけれども、一般にアクリルフィルムは表面硬度および耐熱性が不十分であり、成形品にしたときに傷がつきやすく、また高温にさらされたときに表面外観が不良となるなどの欠点があった。

【0008】また、表面が艶消し状になった金型を用いたインモールド成形、および表面が艶消し状になった鋳型を用いたプレス成形においては、成形直後は良好な艶消し状態となっても高温にさらされたときに、表面光沢が上がってしまうという不具合があった。

【0009】本発明の目的は、表面硬度さらに艶消し性の優れたアクリルフィルムおよびそのアクリルフィルムを用いた成形品を得ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き問題点を解決するために鋭意検討の結果、従来アクリルフィルム用に使用されていたゴム含有重合体の粒径より大きく、かつ、特定の粒径を有するゴム含有重合体を従来より少量で使用することにより、表面硬度に優れたアクリルフィルムが得られることを見出し、さらにその表面をあらかじめ艶消し状態とすることにより、艶戻りのない成形品が得られることを見だし、本発明に到達したものである。

【0011】すなわち、本発明の要旨とするところは、熱可塑性重合体(I)0~10重量部、ゴム含有重合体(II)5.5~25重量部および熱可塑性重合体(III)65~94.5重量部からなり、(I)、(II)および(III)の合計が100重量部であり、ゴム含有重合体(II)中の弾性(共)重合体の割合が(1)、(1

I)および(III)の合計の5~18重量%であり、かつ表面光沢が10%~100%である、厚み300 $\mu$ m以下のアクリル積層成形品用艶消しアクリルフィルムおよびそれを積層した艶消し成形品にある。

【0012】熱可塑性重合体(I)

メタクリル酸メチル50~100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%を重合して得られ、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体。

【0013】ゴム含有重合体(II)

アクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、他の共重合性ビニル単量体の0~49.9重量%および共重合性の架橋性単量体0.1~10重量%を重合して得られる弾性(共)重合体100重量部に、メタクリル酸エステル50~100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0~50とからなる単量体またはその混合物10~400重量部が結合されている重合体であり、かつその粒径が0.2 $\mu$ m~0.4 $\mu$ mであるゴム含有共重合体。

【0014】熱可塑性重合体(III)

炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステル50~100重量%と、アクリル酸エステル0~50重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~49重量%を重合して得られ、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である熱可塑性重合体。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に係るアクリルフィルムは、厚みが300 $\mu$ m以下の薄さで巻物として得ることができ、また表面硬度を高くする手段としての架橋等の操作を行っていないため、延伸、折り曲げ等の二次加工性に優れ、アクリル積層成形品の製造用として最適なものである。

【0016】本発明に用いられる熱可塑性重合体(I)は、メタクリル酸メチル50~100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%を重合して得られ、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体であり、フィルム製膜性を良好とする成分である。熱可塑性重合体(I)を使用しなくてもフィルム製膜は可能であるが、メルトテンションが低下するため、製膜時の吐出量を下げ、樹脂温を下げなければ製膜不能であり、生産性が悪化する上にフィルムの厚みムラが大きくなるので、これを使用することが好ましい。

【0017】熱可塑性重合体(I)の還元粘度は重要であり、還元粘度が0.2L/g以下であると、厚み精度の良好なフィルムとはならない。使用される熱可塑性重

合体(I)の還元粘度は、通常0.2L/gを超えて2L/g以下、好ましくは、1.2L/g以下である。

【0018】本発明に用いられる熱可塑性重合体(I)において、メタクリル酸メチルと共重合可能なビニル系単量体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等を使用することができる。重合は乳化重合法によるのが好ましく、通常の乳化重合法および後処理方法により、重合体を粉末状で回収することができる。

【0019】本発明に用いられるゴム含有重合体(II)は、樹脂組成物に優れた耐衝撃性および伸度を付与する作用を有し、アクリル酸アルキルエステルをゴムの主成分として含む多層構造を有するグラフト共重合体である。

【0020】本発明に用いられるゴム含有重合体(II)は、アクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、他の共重合性ビニル系単量体0~49.9重量%および共重合性の架橋性単量体0.1~10重量%からなる単量体混合物を重合させて弾性体を得、得られた弾性(共)重合体100重量部の存在下にメタクリル酸エステル50~100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0~50重量%からなる単量体またはその混合物10~400重量部を少なくとも1段以上で重合させることにより得られる。

【0021】ここで用いられるアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数1~8のものが用いることができ、それらのうちではアクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等が好ましい。弾性

(共)重合体を得るに際しては、49.9重量%以下の他の共重合性のビニル単量体を共重合させることができる。ここで用いるビニル単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステルや、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。さらに、本発明においては、共重合性の架橋性単量体を使用する。用いる架橋性単量体としては、特に限定する必要はないが、好ましくはエチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられ、これらを単独または2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0022】弾性(共)重合体にグラフトさせる単量体としては、メタクリル酸エステル50重量%以上が使用され、具体的にはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。さらに、共重合可能なビニル系単量体50重量%以下が

使用され、これらは特に限定されるものではないけれども、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。グラフトさせる単量体混合物は、弾性(共)重合体100重量部に対し、10~400重量部、好ましくは20~200重量部が使用され、少なくとも1段以上で重合することができる。グラフトさせる単量体混合物が弾性(共)重合体100重量部に対し10重量部未満であると、弾性(共)重合体の凝集による透明性の悪化が起こり、好ましくない。

【0023】本発明に用いられるゴム含有重合体(II)は、粒子径が0.2~0.4 $\mu$ mであり、好ましくは0.25~0.35 $\mu$ mである。なお、ゴム含有重合体(II)は、通常の乳化重合で得られる。粒子径が0.2 $\mu$ m未満であると、本発明のゴム含有重合体(II)の使用量では得られるフィルムがもろくなり、フィルム製膜が不能となる。粒子径が0.4 $\mu$ mを超えると、フィルムの伸度が低下する。

【0024】本発明に用いられる熱可塑性重合体(III)は、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステル50~100重量%と、アクリル酸エステル0~50重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~49重量%を重合して得られ、その還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である重合体である。熱可塑性重合体(III)の還元粘度が0.1L/gを超えると、フィルム原料樹脂の熔融粘度が高くなり過ぎるため製膜性が不良となる。また、熱可塑性重合体(III)の還元粘度が0.05L/g以上であることが好ましい。0.05L/gより低いとフィルムが脆くなりすぎ、フィルム製膜時および印刷時にフィルム切れを起こしやすくなる。

【0025】熱可塑性重合体(III)で使用されるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が使用できるが、メタクリル酸メチルが最も好ましい。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が使用できる。アクリル酸エステルは0~50重量%の範囲、好ましくは0.1~40重量%の範囲で使用される。共重合可能な他のビニル単量体としては公知の単量体が使用できる。

【0026】熱可塑性重合体(III)の重合方法は、特に限定されないが、通常の懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の方法で行うことができる。なお、粘度を本発明で限定する範囲とするため、連鎖移動剤を使用する必要がある。連鎖移動剤としては公知のものが使用できるが、好ましくはメルカプタン類である。連鎖移動剤の量は、単量体の種類および組成により適宜決める必要がある。

【0027】本発明のアクリルフィルムは、こうして得

られた熱可塑性重合体(I)、ゴム含有重合体(II)および熱可塑性重合体(III)からなるフィルムである。

【0028】本発明において、熱可塑性重合体(I)は0~10重量部の量で用いられる。熱可塑性重合体(I)を使用しなくてもフィルム製膜は可能であるが、充分なフィルム成形性を得るためには、0.1重量部以上の量で使用することが好ましい。10重量部を超えると熱可塑性重合体(I)、ゴム含有重合体(II)および熱可塑性重合体(III)からなる樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎ、フィルム製膜性が悪化する。

【0029】ゴム含有重合体(II)は5.5~25重量部使用されるが、特にゴム含有重合体(II)中の弾性(共)重合体の割合は重合体(I)、(II)および(III)の合計の5~18重量%でなければならない。弾性(共)重合体の割合が5重量%未満であると、フィルムがもろくなり、製膜不能となる。弾性(共)重合体の割合が18重量%を超えると、表面硬度が低下する。

【0030】本発明のアクリルフィルムには、平均粒径0.5~20 $\mu$ mの無機粒子、および/または有機架橋粒子、または水酸基を有する直鎖状重合体(IV)1~20重量部添加して、艶消しフィルムとすることが好ましい。フィルムの光沢は、その意匠効果により適宜選択できるが、表面光沢が10%~100%のものが、好ましい。使用される無機粒子としては、マイカ、タルクなどが艶消し効果の点より好ましい。使用される有機架橋粒子としては、ポリスチレン架橋粒子、ポリメチルメタクリレート架橋粒子、ポリウレタン架橋粒子、シリコーン架橋粒子等が挙げられるが、透明性を阻害しない点より、ポリメチルメタクリレート架橋粒子が好ましい。

【0031】本発明で用いられる水酸基を有する直鎖状重合体(IV)は、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、および/またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1~80重量%、アルキル基の炭素数1~13のメタクリル酸アルキルエステル10~99重量%、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステル0~79重量%、および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%を重合して得られるものであり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.05~0.3L/gの範囲にある水酸基を有する直鎖状重合体である。

【0032】水酸基を有する直鎖状重合体(IV)に用いられるアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/およびメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルには、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2、3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が含まれる。これらの中でも特にメタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/

およびメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は1~80重量%の範囲である。1重量%未満では艶消し効果は不十分である。一方、80重量%を超えると伸度の低下あるいは表面状態が不良となる場合がある。艶消し性発現のために好ましい使用範囲は、5~50重量%である。さらに好ましくは20~50重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0033】メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等の低級メタクリル酸アルキルエステルが好適で、中でもメタクリル酸メチルが好ましい。メタクリル酸アルキルエステルの使用量は10~99重量%の範囲であることが必要である。好ましくは30~85重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0034】アクリル酸アルキルエステルは79重量%までの範囲で使用でき、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の低級アクリル酸アルキルエステルが好適である。アクリル酸アルキルエステルは0.5~40重量%の範囲で使用することが好ましい。さらに好ましくは5~25重量%である。

【0035】さらに、本発明に用いられる水酸基を有する直鎖状重合体(IV)には50重量%までの範囲でその他のビニル単量体の少なくとも1種を使用できる。具体的には、公知のモノマーが使用可能で例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族モノマー、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸および共重合可能なカルボン酸とそのエステル類のうちアルキル基の炭素数1~13メタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステルを除いたもの、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリロニトリル等が含まれる。

【0036】本発明では、賦形条件によらず一定の良好な艶消し性を発現させるために、水酸基を有する直鎖状重合体(IV)の固有粘度を0.05~0.3L/gの範囲に調節する必要がある。具体的にはメルカプタン等の重合度調節剤を用いる。メルカプタンとしてはn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が使用されるが、特にこれらのものに限定されず公知のものが使用可能である。なお、本発明で言う賦形条件とは、アクリル樹脂、直鎖状重合体、添加剤等を熔融混練する工程の条件、および得られた混合物をフィルム等の成形品に加工する工程の条件のことを指している。

【0037】本発明に用いられる水酸基を有する直鎖状重合体(IV)の製造方法は特に限定されないが、コスト面から懸濁重合による方法が好ましい。懸濁重合の開始剤としては通常の懸濁重合に使用されるものが用いられ、有機過酸化合物、アゾ化合物を挙げることができる。

懸濁安定剤としては通常用いられるものが用いられ、有機コロイド性高分子物質、無機コロイド性高分子物質、無機微粒子およびこれらと界面活性剤との組み合わせを挙げることができる。懸濁重合は通常懸濁安定剤の存在下にモノマー類を重合開始剤とともに水性懸濁して行われる。それ以外にもモノマーに可溶な重合物をモノマーに溶かし込んで使用して行うこともできる。

【0038】この様にして得た水酸基を有する直鎖状重合体(IV)の配合量は1~20重量部の範囲である。良好な艶消し性を得るためには2.0重量部以上を使用するのが好ましい。水酸基を有する直鎖状重合体(IV)を用いると、無機粒子、および/または有機架橋粒子を用いた場合と異なり、フィルムの伸度等の物性をほとんど悪化させない。従って、事前にフィルムの真空成形等の必要なインモールド成形等でもフィルム切れ等が起らず、良好に使用できる。

【0039】本発明のアクリルフィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。特に基材の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されていることが好ましい。使用される紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが好ましく、特に好ましくは400以上である。分子量が300より小さな紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際に揮発し、金型汚れを発生させることがある。紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用でき、前者の具体例としては、チバガイギー社のチヌビン234、旭電化工業社のアデカスタプルA-31、後者の具体例としては、チバガイギー社のチヌビン1577等が挙げられる。紫外線吸収剤はアクリルフィルム中に、0.1~5重量%の範囲で含有されることが好ましい。

【0040】本発明のアクリルフィルムの熱変形温度(ASTM D648に基づく測定)は80℃以上であることが好ましい。熱変形温度が80℃未満であると、アクリル積層成形品の加熱時に残留応力による表面あれが発生することがある。さらに、車両用途に使用される場合、熱変形温度が100℃以上であるとハンドル部位付近での使用が可能となり、110℃以上であるとメーターパネル部位付近での使用が可能となるため、さらに好ましい。

【0041】本発明のアクリルフィルムの熱変形温度は、ゴム含有重合体(II)の使用量によっても変わるが、主に本発明に使用される熱可塑性重合体(III)の熱変形温度により決まる。熱可塑性重合体(III)の熱変形温度については、熱可塑性重合体(III)の単量体組成を公知の方法で調整することによって調節できる。

種々の条件によって異なるが、例えば、共重合成分としてメチルアクリレートを使用する場合、熱変形温度を80℃以上とする場合においては熱可塑性重合体(III)中のメチルメタクリレート含量を88重量%以上とし、熱変形温度を100℃以上とする場合においては熱可塑性重合体(III)中のメチルメタクリレート含量を95重量%以上とすることにより調節できる。熱変形温度を110℃以上とする場合においては、熱可塑性重合体(III)中に、無水マレイン酸、フェニルマレイミドなどのマレイミド類、グルタリイミド類、グルタル酸無水物類、 $\alpha$ メチルスチレン等を共重合させる必要がある。もちろん、熱変形温度を80℃以上および100℃以上とする場合においても、無水マレイン酸、フェニルマレイミドなどのマレイミド類等を共重合させメチルメタクリレート含量を減らすことも可能である。

【0042】本発明のアクリルフィルムの製造法としては、Tダイ法、インフレーション法などのいずれの方法を用いてもよいが、経済性の点からTダイ法が好ましい。特に、溶融状態にある熱可塑性樹脂混合物を冷却固化する際に、二本の金属ロールに挟まれることなく、またそれにより厚み規制、表面転写されることなく、同時に1本の金属ロールのみに接触し、冷却固化することにより製造することが好ましい。

【0043】また、塗装代替としてのアクリルフィルムは、通常成形品に意匠性を付与するために、必要に応じて適当な印刷法により印刷をしたものが用いられる。この場合、アクリルフィルムに片側印刷処理を施したものをを用いることが好ましく、成形時には印刷面を基材樹脂との接着面に配することが印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。また、基材となるプラスチックの色調を生かし、透明な塗装の代替として用いる場合には、印刷せずに使用することができる。特に、このように基材の色調を生かす用途には、アクリルフィルムは、塩化ビニルやポリエステルフィルムに比べ、深み感や高級感の点で優れている。

【0044】さらに、必要に応じて着色加工したものをを用いることができる。

【0045】アクリルフィルムの厚みは300 $\mu$ m以下であり、好ましくは100 $\mu$ m~300 $\mu$ mである。100 $\mu$ mより薄いと、成形品外観として十分な深みが得られない。特に複雑な形状に成形する場合、延伸によって十分な厚みが得られなくなる。また、300 $\mu$ mより厚いと、剛性が大きくなるためラミネート性、二次加工性等が悪化しフィルムとしての使用ができなくなる上に、単位面積あたりの重量も増大するため経済的にも不利であり、さらに製膜が困難で、安定してフィルムを製造できなくなる。

【0046】成形品に塗装によって十分な厚みの塗膜を作るためには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明

によるアクリル積層成形品であれば、アクリルフィルム自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的に有利である。

【0047】本発明のアクリルフィルムは、基材となる樹脂と積層接着され、アクリル積層艶消し成形品とされる。そのアクリル積層艶消し成形品の製造方法としては、アクリルフィルムに射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後基材である樹脂を射出成形する方法、やアクリルフィルムを基材樹脂シートに加熱プレスする方法等が好ましい。

【0048】本発明の成形品を構成する基材となる樹脂は、アクリルフィルムと溶融接着可能なものであることが必要であり、ABS樹脂、AS樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられるが、接着性の点でABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂あるいはこ

メチルメタクリレート  
メチルアクリレート  
ブチルアクリレート  
アリルメタクリレート  
スチレン  
エチルアクリレート  
2-ヒドロキシエチルメタクリレート  
クメンバインドロパーオキサイド  
n-オクチルメルカプタン

なお、得られた熱可塑性重合体(I)(III)、ゴム含有重合体(II)、直鎖状重合体(IV)およびフィルムは以下の試験法により諸物性を測定した。

【0052】1) 熱可塑性重合体(I)(III)、直鎖状重合体(IV)の還元粘度  
重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定した。

【0053】2) ゴム含有重合体(II)の粒子径  
乳化重にて得られたゴム含有重合体(II)のポリマーラテックスの最終粒子径を大塚電子(株)製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定した。

【0054】3) フィルム、成形品の加熱試験後の表面光沢

フィルムの表面光沢はグロスメーター(ムラカミカラーリサーチラボラトリー製 GM-26D型)を用い、60°での表面光沢を測定した。

【0055】4) 成形品の加熱試験  
成形品を、110℃の加熱炉で4時間加熱し、冷却後フィルムが積層されている面の表面光沢測定を行った。

【0056】(実施例1~11、比較例1、2)以下の方法で得られたフィルム、および成形品の評価結果を表1に示す。

【0057】(a) 熱可塑性重合体(I)の製造  
反応容器に窒素置換したイオン交換水200部を仕込

めらの樹脂を主成分とする樹脂が好ましく、さらに好ましくはABS樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂を用いることができる。なお、接着剤を用いる場合はこの限りではなく、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン類、木、紙などのセルロース類なども使用できる。

【0049】本発明のアクリルフィルムを積層した艶消し成形品は、家電、自動車内外装、機器類、建材等の用途に適したものである。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお実施例中「部」とあるのは「重量部」を「%」は「重量%」をそれぞれ表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

【0051】

MMA  
MA  
BuA  
AMA  
St  
EA  
HEMA  
CHP  
NOM

み、乳化剤オレイン酸カリウム1部、過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ。続いてMMA40部、BuA10部、NOM0.005部を仕込み、窒素雰囲気下65℃にて3時間攪拌し、重合を完結させた。引き続きMMA48部、BuA2部からなる単量体混合物を2時間にわたり滴下し、滴下終了後2時間保持を行い、重合を完結させた。得られたラテックスを0.25%硫酸水溶液に添加し、重合体を酸凝析した後脱水、水洗、乾燥し、粉体状で重合体を回収した。得られた共重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.38L/gであった。

【0058】(b) ゴム含有重合体(II)の製造  
反応容器に下記に示す(i)、および(ロ)の半分の量の原料を仕込み、窒素雰囲気下80℃で90分間、攪拌を行いながら重合した。その後、(ロ)の残り半分の原料を90分間にわたって連続的に添加し、さらに120分間重合を行い、弾性体ラテックスを得た。

【0059】得られた弾性体ラテックスに引き続き下記に示す原料(ハ)を添加し攪拌した後、下記に示す原料(ニ)を80℃で45分間にわたって連続的に添加し、その後さらに80℃で1時間連続して重合を行い、ゴム含有重合体(II)ラテックスを得た。得られたゴム含有重合体(II)の粒子径は0.29 $\mu$ mであった。

【0060】ゴム含有重合体(II)ラテックスを塩化カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、



水洗後乾燥してゴム含有重合体(II)を得た。

【0061】

(イ)

脱イオン水	300部
N-アシルザルコシン酸	0.5部
ホウ酸	1.0部
炭酸ナトリウム	0.1部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.5部
硫酸第一鉄	0.00024部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.00072部

(ロ)

BuA	80.0部
St	19.0部
AMA	1.0部
CHP	0.3部

(ハ)

脱イオン水	5部
N-アシルザルコシン酸	1.2部

(ニ)

MMA	76.6部
EA	3.2部
NOM	0.28部
CHP	0.24部

(c) 水酸基を有する直鎖状重合体(IV)の製造  
攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容

器に次の混合物を仕込んだ。

【0062】

MA	20部
MMA	60部
HEMA	20部
NOM	0.08部
ラウロイルパーオキサイド	1部
第三リン酸カルシウム	5部
イオン交換水	250部

容器内を十分に窒素ガスで置換した後、上記混合物の混合物を攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了し、脱水、乾燥して直鎖状重合体(B)を得た。

【0063】この直鎖状重合体の固有粘度を測定した結果、0.11L/gであった。

【0064】(d) アクリルフィルムの製造  
上記のごとくして得られた熱可塑性重合体(I)4部、ゴム含有重合体(II)18部、熱可塑性重合体(III)であるメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル共重合体(メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=98/2、還元粘度0.06L/g)78部、チヌビン1577(チバガイギー社製 トリアジン系紫外線吸収剤)1部、および各種艶消し剤を第一表に示す各種割合でヘンシェルミキサーを用いて混合した。次いで40mmφのスクリュウ型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度200℃~260℃ダイ温度250℃で熔融混練し、ペレット化して、フィルム組成物を得た。

【0065】得られたペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mmTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度200℃~240℃Tダイ温度250℃で厚み200μmのフィルムを製膜した。

【0066】(e) プレス成形品の試作  
ウレタン系エマルジョン接着剤、日本フーラー製「VP-10」と硬化剤「HBF-70」を重量比で100:5に混合したものを木質成形品(突き板を表面に貼り合わせたMDF)にスプレー塗布し、その上にアクリルフィルムを載せ、エンボス紙を挿んでメンブレンプレスを用いて圧着した。金型温度は120℃とし、型締めのは力は10kgf/cm<sup>2</sup>、型締め時間は3分とした。

【0067】(f) インモールド成形品の試作  
アクリルフィルムに印刷加工し、140℃で1分間加熱した後、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行った。成形加工したフィルムをシボ付き金型に配した状態で、ABS樹脂(三菱レイヨン製 ダイアベットABS3001M)を印刷面側に射出成形し、成形品を得た。

【0068】

【表1】

	艶消し剤種類	添加量 (部)	フィルム 表面光沢 (%)	成形 方法	成形後 表面光沢 (%)	加熱試験後 表面光沢 (%)
実施例1	マイカ (10 $\mu$ m)	8	28	e	25	27
実施例2	タルク (2 $\mu$ m)	10	43	e	35	39
実施例3	PMMA架橋粒子 (20 $\mu$ m)	5	33	e	34	34
実施例4	PMMA架橋粒子 (8 $\mu$ m)	3	68	f	47	61
実施例5	PMMA架橋粒子 (8 $\mu$ m)	10	35	e	34	34
実施例6	PMMA架橋粒子 (2 $\mu$ m)	20	28	e	27	27
実施例7	直鎖状重合体 (IV)	3	98	e	45	73
実施例8	直鎖状重合体 (IV)	3	98	f	51	76
実施例9	直鎖状重合体 (IV)	8	31	f	46	38
実施例10	直鎖状重合体 (IV)	16	18	e	21	20
実施例11	直鎖状重合体 (IV)	16	18	f	36	22
比較例1	-	0	138	e	48	118
比較例2	-	0	138	f	56	121

【0069】

【発明の効果】本発明によって、安価で容易に十分な厚みの塗膜を持つ、高級感、深み感に優れる表面艶消し外

観で、かつ艶戻りのないアクリルフィルムおよびそれを積層した成形品を得ることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 中川 和彦  
愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三  
菱レイヨン株式会社豊橋事業所内